



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C10L 1/18, 1/22, 1/14	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/04656 (43) Date de publication internationale: 5 février 1998 (05.02.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01417</p> <p>(22) Date de dépôt international: 29 juillet 1997 (29.07.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/09662 31 juillet 1996 (31.07.96) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ANTAR FRANCE [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BERNASCONI, Christian [FR/FR]; 168, chemin du Bois Comtal, F-69390 Charly/Vernaion (FR). GERMANAUD, Laurent [FR/FR]; Route de Lafayette, Valencin le Fayet, F-38540 Heyrieux (FR). LAUPIE, Jean-Michel [FR/FR]; 5, les Chanturières, F-69360 Communay (FR). MALDONADO, Paul [FR/FR]; 23, avenue du 8 Mai 1945, F-69360 Saint Symphorien d'Ozon (FR).</p> <p>(74) Mandataire: YACONO, Annick; Elf Exploration Production, Dept. Propriété Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris La Défense Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AU, BG, BR, HU, JP, KR, MX, NO, PL, RU, SK, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: FUEL WITH LOW SULPHUR CONTENT FOR DIESEL ENGINES</p> <p>(54) Titre: CARBURANT POUR MOTEURS DIESEL A FAIBLE TENEUR EN SOUFRE</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a fuel for diesel engines, with a sulphur content of less than 500 ppm containing in a major proportion at least one average distillate from a straight-run distilling cup of crude oil, with temperature ranges between 150 and 400 °C and in a minor proportion a lubricating additive containing monocarboxylic and polycyclic acids. The said fuel is characterised in that it contains at least 20 ppm of the additive consisting of at least one monocarboxylic aliphatic hydrocarbon, saturated or unsaturated, of linear chain between 12 and 14 carbon atoms, and at least one polycyclic hydrocarbon compound, containing at least two cycles each formed of 5 to 6 atoms one of which at most is optionally a heteroatom such as nitrogen or oxygen and the other atoms are carbon atoms, these two cycles having further two carbon atoms in common, preferably vicinal, these said cycles being saturated or unsaturated, substituted or non-substituted by at least one single grouping selected among the carboxylic, amine carboxyl, ester and nitrile groupings, the fuel containing more than 60ppm of additive when the said combination is tall oil.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Carburant pour moteur diesel; à teneur en soufre inférieure à 500 ppm comprenant une majeure partie d'au moins un distillat moyen issu d'une coupe de distillation directe de pétrole brut, de températures comprises entre 150 et 400 °C et une partie mineure d'un additif d'onctuosité contenant des acides monocarboxyliques et polycycliques, ledit carburant étant caractérisé en ce qu'il contient au moins 20 ppm de l'additif constitué par une combinaison d'au moins un hydrocarbure aliphatique monocarboxylique, saturé ou insaturé, de chaîne linéaire comprise entre 12 et 24 atomes de carbone, et au moins un composé hydrocarboné polycyclique, contenant au moins deux cycles formés chacun de 5 à 6 atomes dont l'un au plus est éventuellement un hétéroatome tel que l'azote ou l'oxygène et les autres sont des atomes de carbone, ces deux cycles ayant en outre deux atomes de carbone en commun, de préférence vicinaux, ces dits cycles étant saturés ou insaturés, non-substitués ou substitués par au moins un seul groupement choisi parmi les groupements carboxyliques, carboxylates d'amine, esters et nitriles, le carburant renfermant plus de 60 ppm d'additif lorsque ladite combinaison est le tall oil.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

5 CARBURANT POUR MOTEURS DIESEL A FAIBLE TENEUR EN SOUFRE

La présente invention concerne un carburant contenant un additif d'onctuosité pour améliorer les propriétés lubrifiantes des carburants, qu'il s'agisse de carburant diesel ou de carburant aviation (jet fuel), et plus particulièrement de carburants diesels à faible teneur en soufre.

Il est bien connu que les carburants diesels et les carburants aviations doivent posséder des aptitudes à la lubrification pour la protection des pompes, des systèmes d'injection et de toutes les parties en mouvement avec lesquels ces produits entrent en contact dans un moteur à combustion interne. Avec la volonté d'utiliser des produits de plus en plus purs et non polluants, notamment dépourvus de soufre, l'industrie du raffinage a été amenée à perfectionner de plus en plus ses procédés de traitement d'élimination des composés du soufre. Cependant on a observé qu'en perdant les composés soufrés on perdait également les composés aromatiques et polaires souvent associés, ce qui occasionnait une perte du pouvoir lubrifiant de ces carburants. Ainsi, en deçà de certaines teneurs, la suppression de composés soufrés dans la composition de ces produits favorise très sensiblement les phénomènes d'usure et de rupture de pièces en mouvement au niveau des pompes et des systèmes d'injection. Comme la réglementation de nombreux pays a imposé de limiter la teneur supérieure acceptable en composés soufrés dans les carburants à 0,05% en poids pour diminuer les émissions des voitures, camions ou autobus en gaz de combustion polluants, notamment dans les agglomérations urbaines, il est nécessaire de remplacer ces composés lubrifiants par d'autres composés non polluants au regard de l'environnement mais présentant un pouvoir lubrifiant suffisant pour éviter les risques d'usure.

Pour résoudre ce problème, plusieurs types d'additifs ont déjà été proposés. Ainsi, on a ajouté aux gazoles des additifs anti-usures, connus pour certains dans le domaine des lubrifiants, du type des esters d'acides gras et des acides gras dimères non saturés, des amines aliphatiques, des esters d'acides gras et de diéthanolamine et des acides monocarboxyliques aliphatiques à chaîne longue tels que décrits dans les brevets US 2.252.889, US 4.185.594, US 4.204.481, US 4.208.190, US 4.428.182. La plupart de ces additifs présente un pouvoir lubrifiant suffisant mais à des concentrations bien trop élevées ce qui est très défavorable économiquement à l'achat. En outre, les additifs contenant des acides dimères, comme ceux contenant des acides trimères, ne peuvent être utilisés dans les carburants alimentant les véhicules dans lesquels le carburant peut être en contact avec l'huile de lubrification, car ces acides forment par réaction chimique des dépôts parfois insolubles dans l'huile, mais surtout incompatibles avec les détergents usuellement utilisés.

Le brevet US 4.609.376 préconise l'utilisation d'additifs anti-usures obtenus à partir d'esters d'acides mono- et poly-carboxyliques et d'alcools polyhydroxylés dans les carburants contenant des alcools dans leur composition.

Le brevet US 2.686.713 préconise l'introduction de tall oil jusqu'à 60 ppm dans les carburants diesel afin de prévenir la formation de rouille sur les surfaces métalliques en contact avec ces carburants.

Une autre voie choisie est d'introduire des esters d'huiles végétales ou les huiles végétales elles-mêmes dans ces carburants pour améliorer leur pouvoir lubrifiant ou leur onctuosité. Parmi ceux-ci, on trouve les esters dérivés d'huiles de colza, de lin, de soja, de tournesol ou les huiles elles-mêmes (voir brevets EP 635.558 et EP 605.857). Un des inconvénients majeurs de ces esters est leur faible pouvoir lubrifiant à une concentration inférieure à 0,5 % en poids dans les carburants.

Pour améliorer le pouvoir lubrifiant des gazoles, la demande de brevet WO 95/33805 préconise l'introduction d'un

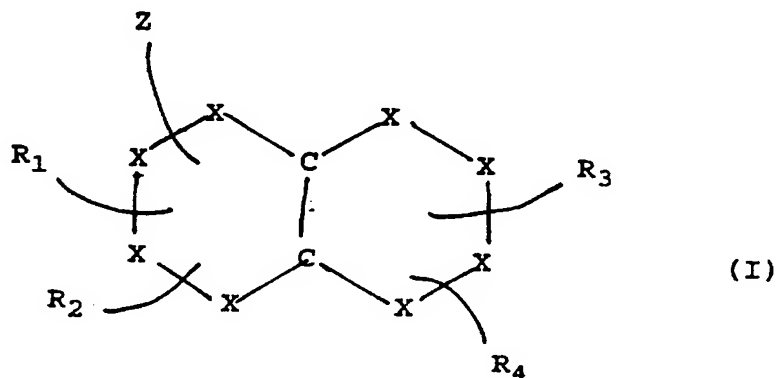
additif de tenue à froid constitué par des additifs azotés comprenant un à plusieurs groupements N-R^{13} dans lequel R^{13} comprend de 12 à 24 atomes de carbone, est linéaire, légèrement ramifié ou alicyclique et aromatique le
5 groupement azoté pouvant être relié par CO ou CO₂ et former des carboxylates d'amines ou des amides.

La présente invention vise à résoudre les problèmes rencontrés avec les additifs proposés par l'art antérieur, c'est-à-dire à améliorer le pouvoir lubrifiant des
10 carburants désulfurés et désaromatisés, tout en restant compatibles avec les autres additifs, notamment les détergents, et les huiles lubrifiantes, notamment en ne formant pas de dépôts et en diminuant le coût notamment par une teneur moindre en additif, nettement inférieure à 0,5%.

15 La présente invention a pour objet un carburant pour moteur diesel, à teneur en soufre inférieure à 500 ppm comprenant une majeure partie d'au moins un distillat moyen issu d'une coupe de distillation directe de pétrole brut, de températures comprise entre 150 et 400°C et une partie
20 mineure d'un additif d'onctuosité contenant des acides monocarboxyliques et polycycliques, le dit carburant étant caractérisé en ce qu'il contient au moins 20 ppm de l'additif constitué par une combinaison d'au moins un hydrocarbure aliphatique monocarboxylique, saturé ou
25 insaturé, de chaîne linéaire comprise entre 12 et 24 atomes de carbone, et au moins un composé hydrocarboné polycyclique, contenant au moins deux cycles formés chacun de 5 à 6 atomes dont l'un au plus est éventuellement un hétéroatome tel que l'azote ou l'oxygène et les autres sont
30 des atomes de carbone, ces deux cycles ayant en outre deux atomes de carbone en commun, de préférence vicinaux, ces dits cycles étant saturés ou insaturés, non-substitués ou substitués par au moins un seul groupement choisi dans le groupe formé par les groupements carboxyliques, carboxylates
35 d'amine, esters et nitriles, le carburant renfermant plus de 60 ppm d'additif lorsque la dite combinaison est le tall oil.

On s'est aperçu que le pouvoir lubrifiant apporté par l'additif d'onctuosité contenant une telle combinaison est bien supérieur à celui prévisible par ajout des pouvoirs lubrifiants de chacun de ses composants pris séparément. Ce résultat imprévisible traduit l'effet de synergie des différents composants de la dite combinaison au regard de la lubrification.

Selon un premier mode de réalisation du carburant selon l'invention, le composé hydrocarboné polycyclique de la dite combinaison est un composé hydrocarboné de formule (I) ci-après :



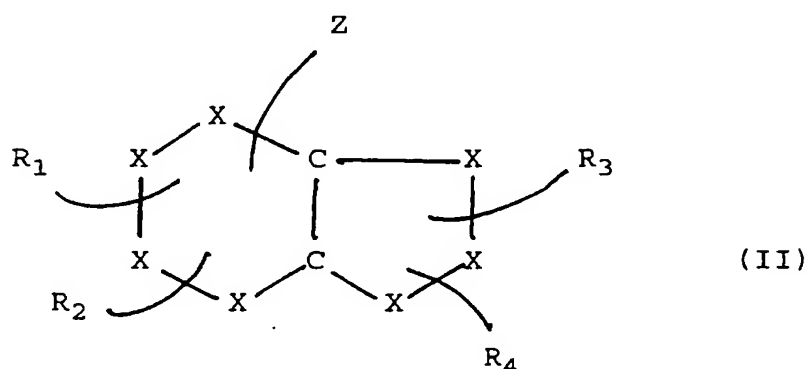
avec X désignant les atomes de chaque cycle correspondant à 4 carbones, ou 3 carbones et un hétéroatome tel que l'azote ou l'oxygène, avec R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, désignant soit un atome d'hydrogène, soit des groupements hydrocarbonés, raccordés chacun à au moins un atome d'un des deux cycles, ces groupements hydrocarbonés étant choisis parmi les groupements alkyls constitués de 1 à 5 atomes de carbone, les groupements aryls, les cycles hydrocarbonés de 5 à 6 atomes, contenant éventuellement un hétéroatome tel que l'oxygène ou l'azote, chaque cycle étant formé par raccordement direct de deux groupements R_i choisis parmi R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , via éventuellement un hétéroatome, le dit cycle étant saturé ou insaturé, non substitué ou substitué par un radical aliphatique éventuellement oléfinique comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, et Z est choisi dans

le groupe constitué par les groupements carboxyliques, les carboxylates d'amines, les esters et les nitriles.

Dans un mode particulier de ce premier mode de réalisation, le composé de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par les acides résiniques naturels obtenus à partir des résidus de distillation des huiles naturelles extraites des arbres résineux, notamment des conifères résineux, ainsi que les carboxylates d'amines, les esters et les nitriles de ces acides.

Parmi les acides résiniques, on préfère l'acide abiétique, l'acide dihydroabiétique, l'acide tétrahydroabiétique, l'acide dehydroabiétique, l'acide néoabiétique, l'acide pimarique, l'acide levopimarique et l'acide parastrinique et leurs dérivés.

Dans un deuxième mode de réalisation de l'invention, le composé hydrocarboné polycyclique de la dite combinaison est un composé hydrocarboné de formule (II) ci-après;



dans laquelle au plus un X de chaque cycle est un hétéroatome tel que l'azote ou l'oxygène, les autres X étant des atomes de carbone, dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, sont soit un atome d'hydrogène, soit des groupements hydrocarbonés, raccordés chacun à au moins un atome d'un des deux cycles, ces groupements hydrocarbonés étant choisis parmi les groupements alkyls comprenant de 1 à 5 atomes, les groupements aryls, les cycles hydrocarbonés de 5 à 6 atomes, contenant éventuellement un hétéroatome tel que l'oxygène ou l'azote, chaque cycle étant formé par raccordement direct de deux

groupements R_i choisis parmi R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , via éventuellement un hétéroatome, le dit cycle étant saturé ou insaturé, non substitué ou substitué par un radical aliphatique éventuellement oléfinique comprenant de 1 à 4
5 atomes de carbone, et Z, raccordé à au moins un atome d'au moins un des deux cycles, est choisi dans le groupe constitué par les groupements carboxyliques, carboxylates d'amines, les esters et les nitriles.

Selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique
10 monocarboxylique est sous forme d'acide, de carboxylate d'amines et d'esters.

Dans un mode plus poussé de l'invention, la combinaison comprend de 1 à 50% en poids d'au moins un composé correspondant à au moins une des formules (I) et
15 (II), et de 50 à 99% en poids d'au moins un acide monocarboxylique linéaire, saturé ou insaturé, comprenant de 12 à 24 atomes de carbones, ces produits étant présents sous forme d'acide, de carboxylate d'amines ou d'esters.

Par carboxylates d'amines, on entend les composés
20 résultant de la réaction de ces acides avec des amines ou polyamines primaires, secondaires et tertiaires comprenant de 1 à 8 atomes de carbone par chaîne et les alkylèneamines et alkylènepolyamines primaires, secondaires ou tertiaires comprenant de 2 à 8 atomes de carbone. Dans un mode préféré
25 de l'invention, ces sels d'amines dérivent d'amines choisies dans le groupe constitué par l'éthyl-2-hexylamine, la N,N-dibutylamine, l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine et la tétraéthylènepentamine.

Parmi les esters, on préfère les esters d'alcanols
30 primaires comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ou encore des polyalcool du groupe constitué par l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le glycérol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, la diéthanolamine, la triéthanolamine et leurs dérivés.

Dans un mode préféré de l'invention, le carburant
35 contient de 50 à 1000 ppm de l'additif d'onctuosité.

Selon la présente invention, on peut ajouter au dit carburant au moins un additif du groupe des additifs

usuellement ajoutés dans de tels carburants tels que les additifs détergents, les additifs améliorant l'indice de cétane, les additifs désémulsifiants, les additifs anti-corrosion, les additifs améliorant la venue à froid, et les
5 additifs modificateurs d'odeur.

Pour expliciter les avantages de la présente invention au regard de l'art antérieur, des exemples sont donnés ci-après à titre illustratif mais non limitatif de la portée de l'invention revendiquée.

10

EXEMPLE I

Le présent exemple décrit le choix des additifs en fonction de leur solubilité dans un gazole faiblement soufré.

15 On dilue chaque additif en test à 5% poids dans un gazole (GO) à 500 ppm de soufre, à température ambiante.

On désigne par Y les additifs selon l'invention et par C les exemples comparatifs dans le tableau I ci-après. Les additifs Y consistent pour une part, en un mélange
20 d'une combinaison d'acides gras renfermant en poids 50 à 55 % d'acide oléique, 30 à 40 % d'acide linoléique, 3 à 5 % d'acide palmitique et 1 à 2 % d'acide linoléique, et pour une autre part en acides résiniques obtenus par distillation du tall oil, sous produit de fabrication de la pulpe de bois
25 par le procédé sulfate. Pour les exemples comparatifs, C₁ correspond à l'acide oléique pur, C₂ au colophane qui est un mélange d'acides résiniques correspondant au résidu de distillation des gemmes de pins et C₃ est un mélange d'acides dimères obtenus par dimérisation thermique et/ou
30 catalytique d'acides gras insaturés.

TABLEAU I

Additif	% acides gras	% acides résiniques	solubilité dans le GO
Y ₁	70	30	soluble
Y ₂	85	15	soluble
Y ₃	98	2	soluble
C ₁	100	0	soluble
C ₂	0	100	très trouble
C ₃	0	0	soluble

On constate d'après ce tableau qu'à l'exception des
5 acides résiniques (C₂), tous ces composés sont très solubles dans le gazole.

EXEMPLE II

10 Le présent exemple étudie le pouvoir lubrifiant des additifs décrits dans l'exemple I.

Le pouvoir lubrifiant de ces additifs a été mesuré dans les conditions de l'essai HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) tel que décrit dans l'article SAE 932692
15 par J.W. HADLEY de l'université de Liverpool.

Le test consiste à imposer conjointement à une bille d'acier en contact avec un plateau métallique immobile, une pression correspondant à un poids de 200 g et un déplacement alternatif de 1 mm à une fréquence de 50 Hz. La bille en
20 mouvement est lubrifiée par la composition à tester. La température est maintenue à 60°C pendant toute la durée de l'essai, c'est-à-dire 75 mn. Le pouvoir lubrifiant est exprimé par la valeur moyenne des diamètres de l'empreinte d'usure de la bille sur le plateau. Un faible diamètre d'usure (généralement inférieur à 400µm) indique un bon
25 pouvoir lubrifiant ; à l'inverse, un diamètre d'usure important (supérieur à 400µm) traduit un pouvoir d'autant plus insuffisant que la valeur du diamètre d'usure est élevée.

Le pouvoir lubrifiant des additifs a été mesuré sur un gazole identique à celui de l'exemple I, chaque échantillon testé ne contenant que 100 ppm d'additif. Les résultats sont donnés dans le tableau II ci-après.

5

TABLEAU II

Echantillon	Diamètre d'usure (μm)
Gazole seul (GO)	510
GO + Y ₁	350
GO + Y ₂	385
GO + Y ₃	410
GO + C ₁	440
GO + C ₂	470
GO + C ₃	380

Ce tableau montre que les additifs (Y₁ et Y₂) selon l'invention ont un effet identique sinon meilleur que les acides dimères (C₃). De plus, on constate que le mélange d'acides gras avec des acides résiniques a un pouvoir lubrifiant bien meilleur que ceux obtenus avec ces mêmes composés pris séparément, traduisant une synergie de ces composants entre eux.

10

15

EXEMPLE III

Le présent exemple étudie la compatibilité des additifs décrits dans l'exemple I avec les lubrifiants utilisés usuellement dans les moteurs diesel selon le protocole décrit ci-après.

20

70 ml d'une huile moteur de basicité totale égale à 15 mg de KOH par gramme sont mélangés avec 700 ml de gazole à 500 ppm de soufre identique à celui de l'exemple I, dans lequel on rajoute 35 g d'additif. Chaque mélange ainsi constitué est placé dans une étuve à 50°C, puis on évalue visuellement la présence ou l'absence de dépôts, d'un

25

précipité ou d'un trouble résultant d'une incompatibilité entre les additifs dits « d'onctuosité », au pouvoir lubrifiant suffisant, avec un lubrifiant moteur appelé KM2+ commercialisé par la société des Huiles Renault Diesel.

5 Les résultats de compabilité sont rassemblés dans le tableau III ci-après.

TABLEAU III

Additif	Compatibilité avec le lubrifiant
Y ₁	Aucun dépôt - solution limpide
Y ₂	Aucun dépôt - solution limpide
Y ₃	Aucun dépôt - très léger voile
C ₁	Très léger trouble après 48 heures
C ₂	Présence de quelques insolubles
C ₃	Formation d'un trouble dès l'ajout de GO additivé

10 Les additifs de l'invention, Y₁ et Y₂ ne donnent ni dépôt, ni trouble lorsque que le gazole additivé à 100 ppm est ajouté à l'huile.

15 EXEMPLE IV

Le présent exemple vise à décrire des additifs d'onctuosité adaptés pour être introduits dans les carburants selon l'invention.

20 Ce sont d'une part des esters obtenus en faisant réagir des alcools avec l'additif Y₁ de l'exemple I dans un mélange équimolaire, à maintenir ce mélange à reflux entre 130 et 150°C sous pression atmosphérique, puis à distiller l'azéotrope eau/toluène.

25 D'autre part, il s'agit de carboxylates d'amine obtenues par simple mélange à température ambiante et à pression atmosphérique de Y₁ avec une amine ou polyamine selon l'invention, permettant ainsi la neutralisation des sites carboxyliques.

Ces additifs sont introduits dans un gazole tel que décrit dans l'exemple II à une concentration de 100 ppm.

Le tableau IV rassemble ci-après les résultats du test d'usure décrit dans l'exemple II obtenus avec le gazole
5 ainsi dopé pour caractériser leur pouvoir lubrifiant.

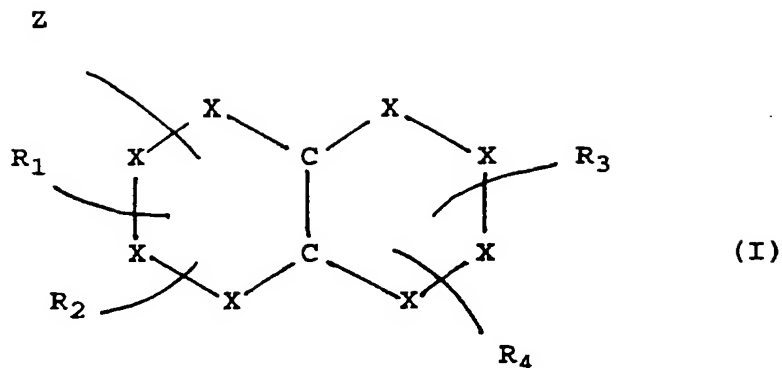
TABLEAU IV

Nature de l'additif (Y1 + ...)	Diamètre d'usure (μ m)
triéthanolamine	365
N,N diméthyléthanolamine	375
éthylèneglycol	385
glycérol	360
propylène glycol	380
éthyl-2-hexanol	385
N,N-diméthyl-1,3- propanediamine	360
éthyl-2-hexylamine	370
N,N-dibutylamine	375
éthylènediamine	355

10 D'après ces résultats, on confirme que les carburants dopés par de tels additifs selon l'invention, ont un bon pouvoir lubrifiant.

REVENDICATIONS

- 1 - Carburant pour moteur diesel, à teneur en soufre
5 inférieure à 500 ppm comprenant une majeure partie d'au
moins un distillat moyen issu d'une coupe de
distillation directe de pétrole brut, de températures
comprise entre 150 et 400°C et une partie mineure d'un
additif d'onctuosité contenant des acides
10 monocarboxyliques et polycycliques, le dit carburant
étant caractérisé en ce qu'il contient au moins 20 ppm
de l'additif constitué par une combinaison d'au moins un
hydrocarbure aliphatique monocarboxylique, saturé ou
insaturé, de chaîne linéaire comprise entre 12 et 24
15 atomes de carbone, et au moins un composé hydrocarboné
polycyclique, contenant au moins deux cycles formés
chacun de 5 à 6 atomes dont l'un au plus est
éventuellement un hétéroatome tel que l'azote ou
l'oxygène et les autres sont des atomes de carbone, ces
20 deux cycles ayant en outre deux atomes de carbone en
commun, de préférence vicinaux, ces dits cycles étant
saturés ou insaturés, non-substitués ou substitués par
au moins un seul groupement choisi parmi les groupements
25 carboxyliques, carboxylates d'amine, esters et nitriles,
le carburant renfermant plus de 60 ppm d'additif lorsque
la dite combinaison est le tall oil.
- 2 - Carburant selon la revendication 1 caractérisé en ce que
le composé hydrocarboné polycyclique de la dite
30 combinaison est un composé hydrocarboné de formule (I)
ci-après :



avec X désignant les atomes de chaque cycle correspondant à 4 carbones, ou 3 carbones et un hétéroatome tel que l'azote ou l'oxygène, avec R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, désignant soit un

15 atome d'hydrogène, soit des groupements hydrocarbonés, raccordés chacun à au moins un atome d'un des deux cycles, ces groupements hydrocarbonés étant choisis parmi les groupements alkyls constitués de 1 à 5 atomes de carbone, les groupements aryls, les cycles

20 hydrocarbonés de 5 à 6 atomes, contenant éventuellement un hétéroatome tel que l'oxygène ou l'azote, chaque cycle étant formé par raccordement direct de deux groupements R_i choisis parmi R₁, R₂, R₃ et R₄, via éventuellement un hétéroatome, le dit cycle étant saturé

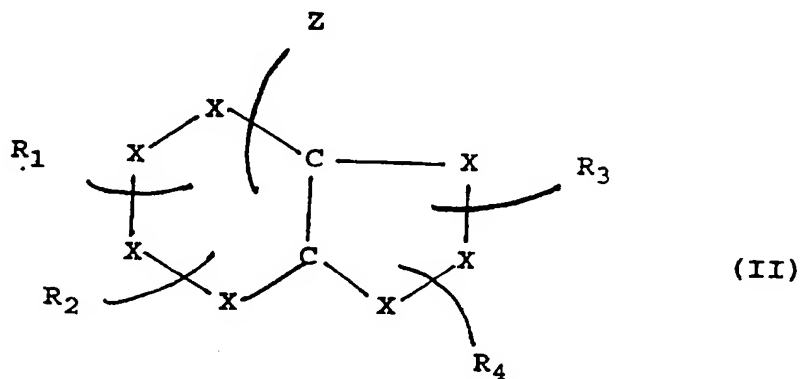
25 ou insaturé, non substitué ou substitué par un radical aliphatique éventuellement oléfinique comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, et Z est choisi dans le groupe constitué par les groupements carboxyliques, carboxylates d'amines, esters et nitriles.

- 30
- 3 - Carburant selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que le composé de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par les acides résiniques naturels obtenus à partir des résidus de
- 35 distillation des huiles naturelles extraites des arbres résineux, notamment des conifères résineux, les

carboxylates d'amines, et les dérivés esters et nitriles de ces acides.

4 - Carburant selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que les acides résiniques sont choisis dans le groupe constitué par l'acide abiétique, l'acide dihydroabiétique, l'acide tétrahydroabiétique, l'acide dehydroabiétique, l'acide néoabiétique, l'acide pimérique, l'acide lévopimérique, l'acide parastrinique et leurs dérivés.

5.- Carburant selon la revendication 1 caractérisé en ce que le composé hydrocarboné polycyclique est un composé hydrocarboné de formule (II) ci-après :



dans laquelle au plus un X de chaque cycle est un hétéroatome tel que l'azote ou l'oxygène, les autres X étant des atomes de carbone, dans laquelle R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, correspondent à un atome d'hydrogène ou à des groupements hydrocarbonés, raccordés chacun à au moins un atome d'un des deux cycles, ces groupements hydrocarbonés étant choisis parmi les groupements alkyls comprenant de 1 à 5 atomes, les groupements aryls, les cycles hydrocarbonés de 5 à 6 atomes, contenant éventuellement un hétéroatome tel que l'oxygène ou l'azote, chaque cycle étant formé par raccordement direct de deux groupements R₁ choisis parmi R₁, R₂, R₃ et R₄, via éventuellement un hétéroatome, le

dit cycle étant saturé ou insaturé, non substitué ou substitué par un radical aliphatique éventuellement oléfinique comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, et Z, raccordé à au moins un atome d'au moins un des deux cycles, est choisi dans le groupe constitué par les groupements carboxyliques, carboxylates d'amines, esters et nitriles.

6 - Carburant selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'hydrocarbure aliphatique monocarboxylique est sous forme d'acide, de carboxylate d'amines et/ou d'esters.

7 - Carburant selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il comprend de 1 à 50% en poids d'au moins un composé correspondant à au moins une des formules (I) et (II), et de 50 à 90% en poids d'au moins un hydrocarbure aliphatique monocarboxylique linéaire, saturé ou insaturé, comprenant de 12 à 24 atomes de carbone.

8 - Carburant selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que les carboxylates d'amines résultent de la réaction des ces acides avec des amines ou polyamines primaires, secondaires et tertiaires comprenant de 1 à 8 atomes de carbones par chaîne et les alkylèneamines et alkylènepolyamines primaires, secondaires, ou tertiaires comprenant de 2 à 8 atomes de carbone.

9 - Carburant selon la revendication 8 caractérisé en ce que les amines dont dérivent les carboxylates d'amines sont choisies dans le groupe constitué par l'éthyl-2-hexylamine, la N,N-dibutylamine, l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine et la tétraéthylènepentamine.

10 - Carburant selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que les esters résultent de la

réaction de ces acides avec des alcools du groupe
constitué par les alcools primaires comprenant de 1 à 8
atomes de carbone et les polyalcools du type
éthylèneglycol, propylèneglycol, glycérol,
5 triméthylolpropane, pentaérythritol, diéthanolamine et
triéthanolamine.

- 11- Carburant selon l'une des revendications 1 à 10
caractérisé en ce qu'il contient de 50 à 1000 ppm d'un
10 additif d'onctuosité.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/01417

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C10L1/18 C10L1/22 C10L1/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 1 405 551 A (ESSO) 22 November 1965 see page 3; claim A5 ---	1, 6, 7, 10, 11
X	WO 96 18706 A (EXXON) 20 June 1996 see page 6, line 30 see page 9 see page 17 ---	1, 2, 6, 7, 10, 11
A	FR 1 388 295 A (BASIC INCORPORATED) 26 May 1965 see page 2, column 2 see page 3, column 2 ---	1-4, 6, 7, 11
A	US 2 658 823 A (ANDRESS) 10 November 1953 see column 3; table 2 ---	1-4, 6, 7, 11
-/-		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 1997

Date of mailing of the international search report

01/12/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/01417

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 907 646 A (O'KELLY ET AL.) 6 October 1959 see the whole document ---	1-4,6-8, 11
A	US 2 686 713 A (WHITE ET AL.) 17 August 1954 see the whole document ---	1-4,6,7, 11
A	US 3 468 639 A (LINDSTROM ET AL.) 23 September 1969 see column 2, line 66 - line 72; claims 1,2 ---	1-6,8,11
A	US 3 336 123 A (DUDLEY) 15 August 1967 see claims 4,5 ---	1-4,6,7, 11
A	US 2 692 821 A (AMBROSE ET AL.) 26 October 1954 see the whole document ---	1,3,4,11
A	US 2 854 324 A (SHEN ET AL.) 30 September 1958 see claims 1-17; examples 9C,4E ---	1-4,6,8, 11
A	EP 0 423 744 A (LUBRIZOL) 24 April 1991 see page 5, line 52 - page 6, line 28 see page 11, line 28 - line 47 see page 13, line 10 - line 16 see abstract ---	1,2,5-7, 11
A	US 2 882 232 A (HAINES ET AL.) 14 April 1959 see claim 7 ---	1,2
A	US 2 682 336 A (MOBERLY) 29 June 1954 see claim 13 ---	1,2
A	US 4 204 481 A (MALEC) 27 May 1980 cited in the application see the whole document ---	10
A	DE 20 22 585 A (TEXACO) 26 November 1970 see page 4 - page 6 ---	1-4,6,7, 11
A	US 2 995 428 A (GODAR ET AL.) 8 August 1961 see claims 1,2 -----	1,2,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01417

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1405551 A	22-11-65	DE 1594420 A GB 1065398 A US 3273981 A	23-07-70 20-09-66
WO 9618706 A	20-06-96	CA 2182993 A CA 2182995 A CA 2183180 A WO 9618707 A WO 9618708 A EP 0743973 A EP 0743974 A EP 0743972 A AU 6699596 A WO 9704044 A	20-06-96 20-06-96 20-06-96 20-06-96 20-06-96 27-11-96 27-11-96 27-11-96 18-02-97 06-02-97
FR 1388295 A	26-05-65	GB 1061161 A NL 6401689 A,B	 30-11-64
US 2658823 A	10-11-53	NONE	
US 2907646 A	06-10-59	NONE	
US 2686713 A	17-08-54	NONE	
US 3468639 A	23-09-69	NONE	
US 3336123 A	15-08-67	NONE	
US 2692821 A	26-10-54	NONE	
US 2854324 A	30-09-58	NONE	
EP 423744 A	24-04-91	US 4690687 A US 4659338 A AT 118528 T AT 154068 T AU 591394 B AU 6192986 A AU 600058 B AU 8253087 A	01-09-87 21-04-87 15-03-95 15-06-97 30-11-89 10-03-87 02-08-90 31-03-88

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01417

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 423744 A		BR 8606850 A	03-11-87
		CA 1303853 A	23-06-92
		CN 1020632 B	12-05-93
		DE 3650239 D	23-03-95
		DE 3650239 T	08-06-95
		DE 3650634 D	10-07-97
		DE 3685877 A	06-08-92
		DK 66695 A	12-06-95
		DK 192587 A	16-04-87
		EP 0233250 A	26-08-87
		EP 0579339 A	19-01-94
		HK 36993 A	23-04-93
		JP 7088514 B	27-09-95
		JP 63500602 T	03-03-88
		MX 164983 B	13-10-92
		NO 174814 B	05-04-94
		NO 952019 A	22-05-95
		WO 8701126 A	26-02-87
		IN 167837 A	29-12-90
		US 4804389 A	14-02-89
US 2882232 A	14-04-59	NONE	
US 2682336 A	29-06-54	NONE	
US 4204481 A	27-05-80	NONE	
DE 2022585 A	26-11-70	AT 301730 A	15-08-72
		BE 750440 A	16-11-70
		DK 126508 B	23-07-73
		FR 2047632 A	12-03-71
		GB 1264058 A	16-02-72
		NL 7007393 A	25-11-70
		SE 353918 B	19-02-73
		ZA 7002969 A	29-09-71
		US 3667152 A	06-06-72
US 2995428 A	08-08-61	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 97/01417

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C10L1/18 C10L1/22 C10L1/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C10L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 1 405 551 A (ESSO) 22 novembre 1965 voir page 3; revendication A5 ---	1,6,7, 10,11
X	WO 96 18706 A (EXXON) 20 juin 1996 voir page 6, ligne 30 voir page 9 voir page 17 ---	1,2,6,7, 10,11
A	FR 1 388 295 A (BASIC INCORPORATED) 26 mai 1965 voir page 2, colonne 2 voir page 3, colonne 2 ---	1-4,6,7, 11
A	US 2 658 823 A (ANDRESS) 10 novembre 1953 voir colonne 3; tableau 2 ---	1-4,6,7, 11
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"G" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 novembre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/12/1997

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De La Morinerie, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 97/01417

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2 907 646 A (O'KELLY ET AL.) 6 octobre 1959 voir le document en entier ---	1-4,6-8, 11
A	US 2 686 713 A (WHITE ET AL.) 17 août 1954 voir le document en entier ---	1-4,6,7, 11
A	US 3 468 639 A (LINDSTROM ET AL.) 23 septembre 1969 voir colonne 2, ligne 66 - ligne 72; revendications 1,2 ---	1-6,8,11
A	US 3 336 123 A (DUDLEY) 15 août 1967 voir revendications 4,5 ---	1-4,6,7, 11
A	US 2 692 821 A (AMBROSE ET AL.) 26 octobre 1954 voir le document en entier ---	1,3,4,11
A	US 2 854 324 A (SHEN ET AL.) 30 septembre 1958 voir revendications 1-17; exemples 9C,4E ---	1-4,6,8, 11
A	EP 0 423 744 A (LUBRIZOL) 24 avril 1991 voir page 5, ligne 52 - page 6, ligne 28 voir page 11, ligne 28 - ligne 47 voir page 13, ligne 10 - ligne 16 voir abrégé ---	1,2,5-7, 11
A	US 2 882 232 A (HAINES ET AL.) 14 avril 1959 voir revendication 7 ---	1,2
A	US 2 682 336 A (MOBERLY) 29 juin 1954 voir revendication 13 ---	1,2
A	US 4 204 481 A (MALEC) 27 mai 1980 cité dans la demande voir le document en entier ---	10
A	DE 20 22 585 A (TEXACO) 26 novembre 1970 voir page 4 - page 6 ---	1-4,6,7, 11
A	US 2 995 428 A (GODAR ET AL.) 8 août 1961 voir revendications 1,2 -----	1,2,5

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 97/01417

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1405551 A	22-11-65	DE 1594420 A GB 1065398 A US 3273981 A	23-07-70 20-09-66
WO 9618706 A	20-06-96	CA 2182993 A CA 2182995 A CA 2183180 A WO 9618707 A WO 9618708 A EP 0743973 A EP 0743974 A EP 0743972 A AU 6699596 A WO 9704044 A	20-06-96 20-06-96 20-06-96 20-06-96 20-06-96 27-11-96 27-11-96 27-11-96 18-02-97 06-02-97
FR 1388295 A	26-05-65	GB 1061161 A NL 6401689 A,B	30-11-64
US 2658823 A	10-11-53	AUCUN	
US 2907646 A	06-10-59	AUCUN	
US 2686713 A	17-08-54	AUCUN	
US 3468639 A	23-09-69	AUCUN	
US 3336123 A	15-08-67	AUCUN	
US 2692821 A	26-10-54	AUCUN	
US 2854324 A	30-09-58	AUCUN	
EP 423744 A	24-04-91	US 4690687 A US 4659338 A AT 118528 T AT 154068 T AU 591394 B AU 6192986 A AU 600058 B AU 8253087 A	01-09-87 21-04-87 15-03-95 15-06-97 30-11-89 10-03-87 02-08-90 31-03-88

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 97/01417

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 423744 A		BR 8606850 A	03-11-87
		CA 1303853 A	23-06-92
		CN 1020632 B	12-05-93
		DE 3650239 D	23-03-95
		DE 3650239 T	08-06-95
		DE 3650634 D	10-07-97
		DE 3685877 A	06-08-92
		DK 66695 A	12-06-95
		DK 192587 A	16-04-87
		EP 0233250 A	26-08-87
		EP 0579339 A	19-01-94
		HK 36993 A	23-04-93
		JP 7088514 B	27-09-95
		JP 63500602 T	03-03-88
		MX 164983 B	13-10-92
		NO 174814 B	05-04-94
		NO 952019 A	22-05-95
		WO 8701126 A	26-02-87
		IN 167837 A	29-12-90
		US 4804389 A	14-02-89
US 2882232 A	14-04-59	AUCUN	
US 2682336 A	29-06-54	AUCUN	
US 4204481 A	27-05-80	AUCUN	
DE 2022585 A	26-11-70	AT 301730 A	15-08-72
		BE 750440 A	16-11-70
		DK 126508 B	23-07-73
		FR 2047632 A	12-03-71
		GB 1264058 A	16-02-72
		NL 7007393 A	25-11-70
		SE 353918 B	19-02-73
		ZA 7002969 A	29-09-71
		US 3667152 A	06-06-72
US 2995428 A	08-08-61	AUCUN	